

DERWENT-ACC-NO: 1979-85188B

DERWENT-WEEK: 197947

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sensitive, non-polluting recording medium
giving high contrast - contains a light-absorbing metal
oxide, e.g. indium or chromium oxide, and an oxidising
agent, e.g. manganese di:oxide etc.

PATENT-ASSIGNEE: CANON KK[CANO]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0040657 (April 6, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 54133134 A</u>	October 16, 1979	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): B41M005/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54133134A

BASIC-ABSTRACT:

A recording medium has a recording layer which changes in optical density at the partion where the energy beam is irradiated and contains (I) metal oxide and (II) oxidising agent. (I) has light-absorbing properties because of the deficiency of oxygen. The layer made of (I) and (II) are laminated or are contained in the recording layer as a mixt. The recording layer is formed by electron beam deposition. The recording medium also contains (III) a reflection-preventing layer and/or (IV) a protecting layer.

(I) is produced by depositing e.g. In₂O₃, WO₃, CrO₂, SnO₂, BaTiO₃, PbZnO₃, etc. under a high vacuum. (II) is e.g. MnO₂, V₂O₅, CrO₃, etc. (III) and (Iv) are pref. transparent dielectric substances, e.g. ZnS, MgO, SiO₂, organic

polymer

resins, etc. and (II) oxidises (I) and makes it transparent.

TITLE-TERMS: SENSITIVE NON POLLUTION RECORD MEDIUM HIGH CONTRAST
CONTAIN LIGHT

ABSORB METAL OXIDE INDIUM CHROMIUM OXIDE OXIDATION AGENT
MANGANESE
DI OXIDE

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P75

CPI-CODES: A12-L01; G06-C06; G06-F04; L02-J02C; L03-G04;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2595 2803 2804

Multipunch Codes: 011 04- 435 516 523 658

PAT-NO: JP354133134A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54133134 A
TITLE: RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: October 16, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OSADA, YOSHIYUKI
OGURA, SHIGETARO
YOSHIOKA, SEISHIRO
YAMAGATA, IKUAKI
OIKAWA, YOKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP53040657

APPL-DATE: April 6, 1978

INT-CL (IPC): B41M005/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a recording medium through energy beam radiation of high contrast and sensitivity suited for high speed recording by containing the specific metal oxides and oxidizing agents thereby providing the recording layer.

CONSTITUTION: Non-transparent metal oxide layers 1 of oxygen starvation state obtained through vapor deposition of compounds such as In_2O_3 , WO_3 , BaTiO_3 , etc. in a high vacuum of about 10^{-5} to 10^{-6} and layers 2 of oxidizing agents such as MnO_2 , V_2O_5 , CrO_3 are

alternately
laminated on a substrate 3 to form a recording layer 4 (or both of
the
abovementioned materials may be mixed). The mole ratios of the
abovementioned
oxides of oxygen starvation state and oxidizing agents are preferably
about
0.001 to 1 (particularly 0.01 to 1). The provision of an
antireflecting layer,
protecting layer on the recording layer 4 is also desirable.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—133134

⑬Int. Cl.²
B 41 M 5/00

識別記号 ⑭日本分類
103 K 0

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)10月16日
6609—2H

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑯記録媒体

東京都目黒区八雲 1—12—15

福田七郎方

⑰特 願 昭53—40657

⑱発 明 者 山県生明

⑲出 願 昭53(1978)4月6日

横浜市緑区池辺町4311

⑲発 明 者 長田芳幸

同 及川洋子

東京都目黒区目黒本町 2—20—
1

川崎市高津区野川3865

同 小倉繁太郎

⑲出 願 人 キヤノン株式会社

武蔵野市境南町 2—27—5 の40
1号

東京都大田区下丸子 3 丁目30番
2号

同 吉岡征四郎

⑲代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

の範囲第(1)項ないし第(4)項記載の記録媒体。

1 発明の名称

(6)反射防止層を有する特許請求の範囲第(1)項ない
し第(5)項記載の記録媒体。

記録媒体

2 特許請求の範囲

(7)保護層を有する特許請求の範囲第(1)項ないし第

(1)エネルギービームの照射により該照射部の光学

(6)項記載の記録媒体。

濃度に変化する記録層が、金属酸化物と酸化剤

3 発明の詳細な説明

とを有することを特徴とする記録媒体。

本発明は、光照射、熱伝導その他の形で、エネ

(2)金属酸化物は、酸素が欠乏している為^光に吸収性
を有する特許請求の範囲第(1)項記載の記録媒体。

ルギーが供給されることにより、その部分に光学
濃度の変化を来たし、画像を形成するような金属
酸化物薄膜による記録媒体に関するものである。

(3)金属酸化物からなる層と酸化剤からなる層とが
積層されている特許請求の範囲第(1)項ないし第

近年、情報量の飛躍的な増大に伴い、これらの
情報を高速かつ、高密度に処理する必要性がたわ

(2)項記載の記録媒体。

かに高まりつつあり、これに対して様々な情報記

(4)金属酸化物と酸化剤とが記録層中に混在してい
る特許請求の範囲第(1)項ないし第(2)項^{記載}の記録媒
体。

記録媒体が提案されている。

(5)記録層が電子ビーム蒸着で製造された特許請求

例えば、その代表的なものとして、レーザービ
ームを照射すると、その部分が溶融・蒸発・除去

され、画像を形成するような金属膜による記録媒体があげられる。このような金属薄膜としては、Bi, In, Sn, Rh, Os, Zn等が用いられ、またこれに反射防止膜をつけたものが適宜用いられる。記録のエネルギー源としては、Arレーザー、He-Neレーザー、半導体レーザー等のレーザー光が用いられ、これを1~10μm程度のスポットにしぼつて照射する。

この記録媒体は、現像処理を必要としないと、500~1000本/mmの高解像度かつ高コントラストの画像が得られること、追加書き込み(アド・オン)が可能であること等の利点を有しているが、感度が $10^6 \sim 10^7 \text{ erg/cm}^2$ と低く、また一般に金属薄膜の機械強度は弱いので、多くの場合オーバーコートによる補強を必要とするが、このためさらに感度が低下するという問題がある。ま

ると、画像のコントラストはよくなるが、レーザー光に対する感度が低下するという問題がある。この点ではむしろ、光吸収率の大きい不透明な酸素欠乏状態の金属酸化物から成り、レーザー光照射によりその部位を酸化して透明化するような記録媒体の方が有利であると思われる。このような記録媒体もすでに公知であるが、例えば $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ の高真空中で蒸着された In_2O_3 膜では膜厚1000Å、波長5500Åで光透過率が5%以下となり、Arレーザー等を照射すると 10^6 erg/cm^2 程度のエネルギーで、その部位が透明化する。

得られた画像のコントラストは透明化した部分の光透過率が約70~80%となるので十分といえる。しかし、この記録媒体では主に雰囲気中の酸素が酸素欠乏状態の酸化物中へ拡散してゆく現象

た、この記録媒体は、情報の書き込みが、金属薄膜の溶融・蒸発・除去というプロセスによつて行なわれるため、活性な金属蒸気を発生するという問題点も有している。

情報を高速かつ高密度に処理する別の記録媒体としては、酸素欠乏状態の酸化物を還元して画像を得るようなものがある。例えば MO_x ($0 < x \leq 3$)、あるいは SbO_x ($0 < x \leq 1.5$)等の酸化物と、還元作用を有するCr, Mn, Fe, W等を成分とする薄膜から成り、レーザー光あるいはX-フラッシュランプ等を照射することによつて、その部位が還元され不透明によるような記録媒体である。しかし酸素欠乏状態の酸化物は一般に半透明もしくは不透明であり、これを還元して不透明にしても十分なコントラストは得られない。また、酸素欠乏状態の酸化物の透過率を大きくす

を記録プロセスとしているため照射するレーザー光のパルス巾が数十~数百nsecというような高速記録に対しては十分な結果を与えていないのが現状である。

本発明は、感度が高く、高速度記録に適したコントラストの良い無公害な記録媒体を提供することを目的とし、その特徴とするところは、酸素が欠乏しているために光吸収性を有する金属酸化物と酸化剤とを有する。記録媒体にあり、この記録媒体にエネルギーを供給することにより光学濃度の変化を起して画像を形成させるものである。

従来の、酸素欠乏状態の金属酸化物による記録媒体では、レーザービーム等のエネルギーを供給すると、記録層の中へ表面から酸素が拡散してゆき、その結果、酸素欠乏状態の金属酸化物に酸素が供給されて、その部分が透明化することによって記録

酸化剤のみが反応して酸素を発生すれば良いので、適当な
またレーザービーム等のエネルギーに対しては、適

本発明による記録媒体の構成は、第1図または第2図に断面模式図で示すように酸素が欠乏した状態の金属酸化物1と、該金属酸化物をすみやかに

さらに、必要に応じて第4図に示したように、
記録層および／または反射防止層の機械的強度を

向上させる目的で、透明な物質による保護層を設けることが出来る。この場合保護層を設けたことによる感度の低下は殆んどみられない。これはこの記録媒体が記録層の蒸発・除去といった物質の移動を伴わないので、保護層の存在が記録プロセスに対し、何らの障害ともならないためと思われる。保護層は、また反射防止膜が兼ねていてもよい。

酸素欠乏状態の不透明な金属酸化物は、例えば In_2O_3 , WO_3 , MO_3 , CrO_3 , VO_3 , MnO_3 , GeO_3 , SnO_3 , TiO , SiO 等の二元系酸化物、あるいは BaTiO_3 , CaTiO_3 , PbSnO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , SrTiO_3 , CaWO_4 , MgAl_2O_4 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, CrSiO_3 等の三元系酸化物を、 $10^5 \sim 10^6 \text{ Torr}$ の高真空中で蒸着して得られる。例えば $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空度で蒸着された膜厚 1000 \AA の In_2O_3 薄

膜の、波長 5500\AA における光透過率は5%程度である。これに対して 1×10^{-4} Torr の真空度では30%程度のものしか得られない。

原料の蒸発法としては抵抗加熱、電子ビーム、蒸着、スパッタリング等が用いられる。

酸化剤としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 V_2O_5 、 CrO_3 、 Co_2O_3 、 CuO 、 Ag_2O 、 Cu_2O 、 Pb_2O_3 等の、ある温度以上で著しく酸素を解離するようなすべての酸化物が用いられる。また Ag_2O 、 FeCl_3 、 CuCl_2 、キノン等のように光照射によつて酸化作用を発揮するような光酸化性の物質も用いられる。 FeCl_3 、 CuCl_2 などは光照射によつて直接酸素を放出するものではないが、本発明による記録媒体を構成する酸化剤としては有効である。その理由は、現下のところ明らかではないが恐らく記録層4の蒸発膜の空孔（ポア）中に吸着されている H_2O の水素

ート、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリレン等の有機高分子樹脂もまた有効である。

反射防止条件を満たすためには形成される膜厚の精度が十分高くなければならないので、これらの物質は、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着等によつて塗膜される。

保護膜としては反射防止膜と同様 ZnS 、 MgF_2 、 CaF_2 、 CeF_3 等の弗化物および ZnO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 等の酸化物に代表される透明誘電体あるいは、ニトロセルロース、アセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリレン等の有機高分子樹脂が用いられる。この場合、保護膜は反射防

特開昭54-133134(4)

がこれらの物質に奪われるため、酸素が発生するものと思われる。

これら酸化剤は、スパッタリング真空蒸着法、化学蒸着法等により塗布する。この場合、蒸着は酸素雰囲気で行われることが望ましい。さらに蒸発源の温度は出来るだけ高いことが望ましい。真空度が高すぎたり、蒸発源の温度が高すぎたりすると、酸化剤は蒸着中に酸素を解離してしまい、酸化剤としての機能を失うからである。

反射防止膜を形成する物質としては、 ZnS 、 MgF_2 、 CaF_2 、 CeF_3 等の弗化物及び ZnO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 等の酸化物に代表される透明誘電体が好ましく、 ZnS 、 GeS_2 、 Bi_2S_3 、 In_2S_3 等のカルコゲン化合物あるいは、ニトロセルロース、アセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネ

止膜が兼ねていてもよいが、透明体による反射防止膜の場合、膜厚は数百 \AA ～ 数千 \AA 程度であるから非常に大きな機械的強度が要求される場合には別個に保護膜を設けた方がよい。

本発明による記録媒体にエネルギーを供給する手段としては、 He-Ne レーザー、 Ar レーザー、 YAG レーザー、 He-Ne レーザー、半導体レーザー等のレーザー光および Xe -フラッシュランプ等による光照射と、サーマルヘッド等による熱伝導があげられる。しかし、情報の高速、高密度記録に対しては、光照射による記録の方がはるかに有利である。

上述の記録媒体は感度が高く高速記録が可能である。画像のコントラストも高く、反射式画像、色画像も作製できる。記録時に金属蒸気が発生することなく安全で、装束をよごすこともない。

記録後の記録媒体表面も平面状で経時的に安定で
保存も容易である。また記録媒体自体の製造も容
易である。

(実施例1)

酸化インジウムと二酸化マンガンを表1のよう
な条件で、厚さ75 μ のポリエステルフィルム基
板上に、~~真空~~真空蒸着法によりつけた。

表 1

	In ₂ O ₃	MnO ₂
真空度 Torr	4×10^{-5}	3×10^{-4}
加速電圧 * kV	5.8	5.2
蒸着速度 $\text{\AA}/\text{sec}$	0.5	0.5
1-stepの膜厚 \AA	~ 50	~ 20

*加熱源の電子
ビームの加速
電圧

蒸着材料の加熱は酸化インジウム、二酸化マン
ガンのどちらも電子ビームを用いた。記録層の構

くと、記録媒体上での実効出力125 mWで、酸化
インジウムのみのもものが、75 mWで酸化インジウ
ムと二酸化マンガンの多層構成のもものが記録不
可能となつた。ただし、ここでいう記録不可能と
は透過光学濃度の変化が0.3以下である場合をい
い、以下同様とする。以上の結果から、二酸化マン
ガンと酸化インジウムとの多層構成のもものが方
が、酸化インジウムのみのもものよりも、閾値が約
40%低く、感度がすぐれていることが分る。

また、Arレーザー・ビームを照射した部分を走
査型電子顕微鏡とX線マイクロアナライザー(島
津EMX-SM型)で観察したところ、電子ビー
ムを試料面に垂直入射させた観察では、記録層表
面に何ら変化は認められず、インジウムおよびマン
ガンの明確な減少は認められなかつた。さらに
この部位を電子ビームの入射角70°で観察したと

成は、酸化インジウム層と二酸化マンガンを交
互に蒸着し、あわせて15層の多層構成のもものと、
酸化インジウム層のみのもものを作成した。酸化イン
ジウムのみのももの膜厚は600 \AA 、酸化イン
ジウムと二酸化マンガンの多層構成のもものは、各
ステップの膜厚をそれぞれ約50 \AA および20 \AA
とし、合計540 \AA の膜厚とした。

光透過率は、酸化インジウムのもものがArレーザ
ー波長4880 \AA で11%、多層構成のもものが
18%であつた。これに連続発振のArレーザー
を走査速度2.8 m/secで照射した。このとき焦点
面におけるビーム径は、約3.6 μ であつた。
照射した部分を光学顕微鏡で観察したところ、こ
の部分に明らかな光透過率の増加がみられ(4880 \AA
で約58%)、情報に応じた画像が得られた。
次にArレーザーの発振出力を次第に落としてゆ

くる、レーザービームを照射した部分がわずかに
隆起していることが観察された。

これは、この記録媒体の表面が、溶融蒸発除去さ
れていないことを示している。

(実施例2)

酸化インジウムと酸化第1銀(Ag₂O)を表2
のような条件で厚さ75 μ のポリエステル基板上
に、真空蒸着法を用いてつけた。

表 2

	In ₂ O ₃	Ag ₂ O
真空度 Torr	2×10^{-5}	4×10^{-4}
加速電圧 kV	5.8	5.0
蒸着速度 $\text{\AA}/\text{sec}$	0.3	0.5
1-stepの膜厚 \AA	~ 80	~ 20

蒸着材料の加熱は、電子ビームを用いて行い、
記録層の構成は、酸化インジウムのみのもものと、

酸化インジウムと酸化第一銀 (Ag_2O) を交互にあわせて9層の多層構成のものを作成した。酸化インジウムのみのものの膜厚は 600 \AA 、酸化インジウムと酸化第一銀とを交互につけたものは、各ステップの膜厚がそれぞれ約 80 \AA および 20 \AA で、合計 480 \AA とした。光透過率は、酸化インジウムのみのものが波長 4880 \AA で 11% 、多層構成のものが、 21% であつた。これに実施例1と同じ条件で、Arレーザを照射したところ、照射した部位の光透過率が増加した。このとき、酸化インジウムのみの記録媒体では記録媒体上の実効出力 125 mW 、酸化第一銀と酸化インジウムとの多層構成のものでは 40 mW で書き込みが不可能となつた。

このことから、酸化第一銀との交互層の記録閾値が、酸化インジウムのみの記録閾値にくらべて、

約 $1/3$ に低下し、その分だけ感度が増加したこと

(実施例3)

酸化インジウムと Pb_2O_3 を厚さ 75μ のポリエステル基板上に、電子ビーム加熱により、真空度 $7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ で同時に蒸着し、厚さ 800 \AA の混合比を得た。この場合の、混合比は蛍光 X 線による測定から、 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Pb}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ であつた。この記録媒体の光透過率は、波長 4880 \AA で 18% であつた。これに実施例1と同じ条件で Ar レーザを照射したところ、照射した部位が透明化し、情報に応じた画像が形成された。このときの記録閾値 (記録が不可能となる出力) は、 100 mW であり、酸化インジウムのみの記録閾値の約 $4/5$ であつた。

(実施例4)

実施例1における酸化インジウムのかわりに、酸化スズを用いて、二酸化マンガンの多層構成の記録媒体と、酸化スズのみからなる記録媒体を作成した。酸化スズは、真空度 $8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、電子ビームの加速電圧 5.6 kV 、蒸着速度 0.6 \AA/sec の条件下で作成し、 MnO_2 は実施例1と同じ条件で作成した。

多層構成のものは、1ステップの膜厚が、酸化スズ約 80 \AA 、二酸化マンガンの約 20 \AA で、交互にあわせて12層を蒸着し、合計膜厚を 600 \AA とした。酸化スズのみのものは膜厚 520 \AA とした。Arレーザ波長 4880 \AA における光透過率は多層構成のもので約 21% 、酸化スズのみのもので 18% であつた。

この記録媒体に実施例1と同様に Ar レーザを照射したところ、記録閾値 (記録不可能となるバ

ワー) は、多層構成のもので 95 mW 酸化スズのみのものでは 134 mW であつた。

したがって、多層構成のものは記録閾値で、酸化スズのみのものの約 70% 、酸化インジウムのみのものの約 76% で、いずれに対しても感度が向上している。

(実施例5)

酸化チタンと二酸化マンガンを厚さ 75μ のポリエステルフィルム上に、真空蒸着法を用いてつけた。二酸化マンガンの作成条件は、実施例1と同様にし、酸化チタンは真空度 $7 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、電子ビームの加速電圧 6.0 kV 、蒸着速度 0.2 \AA/sec の条件下で作成した。

多層構成のものは、1ステップの膜厚が、酸化チタン約 90 \AA 、二酸化マンガンの約 20 \AA で交互にあわせて、12層を蒸着し合計 680 \AA とした。

酸化チタンのもののみのもので、約 560\AA とした。Arレーザ波長 4880\AA における光透過率は、多層構成のもので約22%、酸化チタンのみのもので、約20%であつた。この記録媒体に実施例1と全く同じ条件でレーザ照射を行つたところ、記録閾値は、多層構成のもので、約82mW、酸化チタンのみのもので10.7mWであつた。したがつて、酸化チタンと二酸化マンガンの多層構成のものは、記録閾値で、酸化チタンのみの場合の77%、酸化インジウムのみの場合の66%で、いずれに対しても、感度が向上している。ただし酸化チタンを含む記録媒体は経時変化による光透過率の増加が比較的大きかつた。

(実施例5)

実施例1において作成された酸化インジウムと二酸化マンガンの交互層からなる記録媒体に、

ZnSの反射防止膜を形成した。

膜厚は光学式膜厚監視装置によつて制御し、波長 4880\AA に対し $\lambda/4$ となるようにした。このときのZnSの膜厚は 1128\AA であつた。これに実施例1と同様の条件でArレーザを照射したところ、照射した部位の反射率が増加し画像が形成された。このときの記録閾値は85mWで、酸化インジウムのみの記録閾値の約70%であつた。

4. 図面の簡単な説明

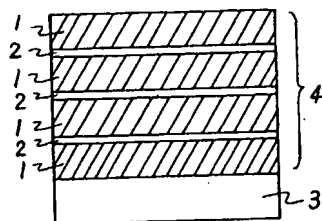
第1図～第4図は本発明に係る記録媒体の構成例の断面模式図。

- 1 金属酸化物。 2 酸化剤。
3 基板。 4 記録層。

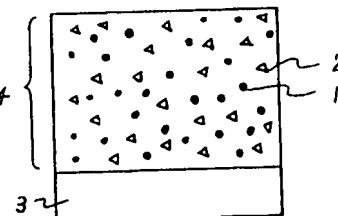
出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 儀 一

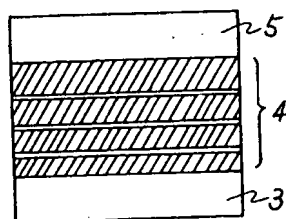
第1図



第2図



第3図



第4図

